

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-265048
(P2000-265048A)

(43) 公開日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 L 67/03		C 0 8 L 67/03	3 J 0 3 0
C 0 8 J 5/16	C F D	C 0 8 J 5/16	C F D 4 F 0 7 1
C 0 8 K 3/02		C 0 8 K 3/02	4 J 0 0 2
3/32		3/32	
5/10		5/10	
審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-68522

(22) 出願日 平成11年3月15日 (1999.3.15)

(71) 出願人 390006323
ポリプラスチックス株式会社
大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号
(72) 発明者 高山 勝智
静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内
(73) 発明者 三浦 勝
静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内
(74) 代理人 100090686
弁理士 飯田 充生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性ポリエステル樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 寸法精度、摺動特性及び難燃性が改善されたポリエステル樹脂組成物、及びそれを用いた成形品を提供する。

【解決手段】 本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂は、
(A) 熱可塑性ポリエステル樹脂と、(B) ビスフェノール骨格を有する重合体と、(C) 不飽和カルボン酸及びその誘導体から選ばれた少なくとも1種で変性した変性オレフィン系重合体と、(D) 分子量400～1000の脂肪族エステルと、(E) リン含有化合物とを含む。また、本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、(F) フッ素系樹脂などを含有していてもよい。前記熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、摺動部材（特にギア）などの成形品を得る上で有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)熱可塑性ポリエステル樹脂と、
(B)ビスフェノール骨格を有する重合体と、(C)不飽和カルボン酸及びその誘導体から選ばれた少なくとも1種で変性した変性オレフィン系重合体と、(D)分子量400～1000の脂肪族エステルと、(E)リン含有化合物とを含む熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】 熱可塑性ポリエステル樹脂(A)が、アルキレンアリレート単位を少なくとも60重量%含むポリアルキレンアリレート系樹脂である請求項1記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】 ポリアルキレンアリレート系樹脂がポリブチレンテレフタレート系樹脂又はポリブチレンナフタレート系樹脂である請求項2記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項4】 ビスフェノール骨格を有する重合体(B)がビスフェノールA骨格を有する重合体である請求項1記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項5】 ビスフェノールA骨格を有する重合体が、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂及びポリアリレート樹脂から選ばれた少なくとも1種である請求項4記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項6】 ビスフェノールA骨格を有する重合体が、ポリカーボネート樹脂である請求項5記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項7】 変性オレフィン系重合体(C)が、オレフィン系重合体(c-1)を不飽和カルボン酸又はその誘導体(c-2)で変性した重合体である請求項1記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項8】 不飽和カルボン酸又はその誘導体(c-2)が、無水マレイン酸及び/又は(メタ)アクリル酸である請求項7記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項9】 変性オレフィン系重合体(C)における無水マレイン酸及び(メタ)アクリル酸による変性量が0.1～5重量%である請求項8記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項10】 オレフィン系重合体(c-1)が、オレフィン系単量体の単独重合体又は共重合体、又は前記オレフィン系単量体と α 、 β -不飽和カルボン酸エステルとの共重合体である請求項7記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項11】 オレフィン系単量体が、エチレン又はプロピレンである請求項10記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項12】 オレフィン系重合体(c-1)が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸メチル共重合体及びエチレン-(メタ)アクリル酸エチル共重合体

から選ばれる少なくとも1種である請求項10記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項13】 リン含有化合物(E)が赤リンである請求項1記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項14】 熱可塑性ポリエステル樹脂(A)100重量部に対して、ビスフェノール骨格を有する重合体(B)10～100重量部を含む請求項1記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項15】 熱可塑性ポリエステル樹脂(A)とビスフェノール骨格を有する重合体(B)との総量100重量部に対して、リン含有化合物(E)を1～20重量部を含む請求項1又は14記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項16】 熱可塑性ポリエステル樹脂(A)とビスフェノール骨格を有する重合体(B)との総量100重量部に対して、変性オレフィン系重合体(C)0.5～18重量部、及び脂肪族エステル(D)0.2～8重量部を含む請求項1又は15記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項17】 (F)フッ素系樹脂をさらに含む請求項1記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項18】 フッ素系樹脂(F)が、少なくともポリテトラフルオロエチレンを含む請求項17記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項19】 熱可塑性ポリエステル樹脂(A)及びビスフェノール骨格を有する重合体(B)の総量100重量部に対して、フッ素系樹脂(F)を0.1～1.5重量部を含む請求項17記載の熱可塑性ポリエステル樹脂。

【請求項20】 ポリブチレンテレフタレート系樹脂(A)100重量部に対して、ビスフェノールA型ポリカーボネート(B)20～90重量部を含み、前記成分(A)と(B)との総量100重量部に対して、(C)無水マレイン酸及び/又は(メタ)アクリル酸で変性されたポリエチレン又はエチレン-アクリル酸エチル共重合体1～10重量部、(D)飽和 C_{14-24} 脂肪酸と、飽和 C_{14-24} 脂肪族アルコール、 C_{2-4} アルキレンジオール及び C_{3-6} アルカントリオールから選ばれた飽和脂肪族アルコールとで構成された分子量400～1000の脂肪族エステル0.2～8重量部、(E)赤リン5～15重量部、及び(F)ポリテトラフルオロエチレン0～1重量部を含む請求項1記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項21】 成分(C)における無水マレイン酸及び/又は(メタ)アクリル酸による変性量が0.1～4重量%である請求項20記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項22】 (A)熱可塑性ポリエステル樹脂と、(B)ビスフェノール骨格を有する重合体と、(C)不飽和カルボン酸及びその誘導体から選ばれた少なくとも

1種で変性した変性オレフィン系重合体と、(D)分子量400～1000の脂肪族エステルと、(E)リン含有化合物とを混合して熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を製造する方法。

【請求項23】 (F)フッ素系樹脂をさらに混合する請求項22記載の製造方法。

【請求項24】 請求項1～21のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物で形成されている摺動部材。

【請求項25】 ギアである請求項24記載の摺動部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂と特定の変性ポリオレフィン系重合体とエステル化合物と特定の組合せの難燃剤とを含み、優れた耐摩擦・摩耗特性を有し、かつ優れた難燃性を有する摺動部材を得るのに有用な熱可塑性樹脂組成物、その製造方法、及びそれを用いた成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】結晶性熱可塑性ポリエステル樹脂（例えば、ポリアルキレンテレフタレート樹脂など）は、機械的性質、電気的性質、その他の物理的・化学的特性に優れ、かつ加工性が良好であるため、エンジニアリングプラスチックとして自動車、電気、電子部品などの広範な用途に使用されている。このような結晶性熱可塑性ポリエステル樹脂は、単独でも種々の成形品に利用可能であるが、利用分野によっては、その性質、特に機械特性を改善するために種々の強化剤や添加剤を添加して成形に供されている。

【0003】しかし、このような分野における要求特性は、次第に高度化しつつあり、その一例として、摺動特性や寸法精度の一層の向上が望まれている。例えば、ビデオテープレコーダーやテープレコーダー、プリンターなどの作動機構において、音質や画質の一層の向上が求められている。このような作動機構において主要駆動部品として使用される摺動部材（ギアなど）の寸法精度は、それ自体が音再生や印字などに直接大きな影響を及ぼすため、重要な検討課題の1つとなっている。さらに、摺動部材には、初期の寸法精度のみならず、長期使用においても精度を維持することが望まれる。さらに、歯車摩耗特性や軸材（金属シャフトなど）との耐摩耗性に優れた材料に対する要望も高い。

【0004】また、プリンターやファクシミリは、安全性の点から作動機構部品にも難燃性を付与することが要求されている。従来では、難燃性、摺動性及び成形精度を高いレベルで兼ね備えた樹脂材料はなく、慣用の難燃材料にグリースを塗布したり、ポリアセタールなどの非難燃材料を使用するケースが多い。しかし、グリースの塗布は印字に使用されるトナーを固着させ、ギアの駆動安

定性を阻害し、ギアの摩耗が著しく促進される。さらに、材料自体が、同材自体のギア摩耗特性、金属との摺動特性に劣るので、グリース切れにより大幅な性能低下が生じる。

【0005】従来、摺動部材（例えば、ギア材）にはフッ素樹脂を配合した材料が用いられているが、フッ素樹脂の異方性に由来するギア精度の低下や、フッ素樹脂のポリエステル樹脂からの分離によるモールドデポジットによる精度不良、対金属材及び対同材での歯車摩耗の両者を十分には改善できず、耐摩耗特性が改良された材料が望まれている。

【0006】特開平5-9369号公報には、摺動性、成形加工性を改善するため、ポリエステル系樹脂中にポリオレフィン系樹脂を特定の分散状態で分散させた樹脂組成物を開示されている。しかし、ポリエステル系樹脂とポリオレフィン樹脂との組合せでは、樹脂組成物の寸法精度および摺動特性を大きく改善できない。また、この文献には、特定の難燃剤の付与について具体的に記載されていない。

【0007】特開平3-35050号公報には、成形性、表面剥離現象を改善するため、熱可塑性ポリエステル樹脂と、不飽和カルボン酸でグラフト変性されたエチレン- α オレフィン共重合体又はエチレン-不飽和カルボン酸エステル共重合体と、ビスオキサゾリン化合物とを含む樹脂組成物が開示されている。この文献には、多価アルコールの脂肪酸エステルを含んでもよいことが記載されている。しかし、このような樹脂組成物では、成形性及び摺動性を確実に改善できない。なお、この文献にも、特定の難燃剤の付与について具体的に記載されていない。

【0008】特開平7-150022号公報には、結晶性熱可塑性ポリエステル樹脂と、オレフィン系重合体フラグメント及びビニル系重合体フラグメントで構成されたオレフィン系重合体と、炭素数12以上の脂肪酸から得られる脂肪酸エステルとを含む、摺動性の良好なポリエステル樹脂が開示されている。しかし、このような樹脂組成物でも、成形性、摺動特性の改善は不十分なものである。また、特開平7-150022号公報は、ハロゲン含有有機難燃剤とアンチモン、錫、アルミニウム、マグネシウム系の難燃助剤との組合せを開示している。しかし、このような樹脂組成物の難燃性の改善は不十分なものである。さらに、ハロゲン系難燃剤においては、燃焼分解時にダイオキシン系化合物を多量に発生する場合があり、環境上好ましくない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、寸法精度及び摺動特性が大幅に改善された熱可塑性ポリエステル樹脂組成物、その製造方法、及びそれを用いた摺動部材を提供することにある。

【0010】本発明の他の目的は、良好な寸法精度及び

摺動特性だけでなく、良好な難燃性も備えたポリエステル樹脂組成物、その製造方法、及びそれを用いた摺動部材を提供することにある。

【0011】本発明の別の目的は、高いレベルで難燃化された非ハロゲン系難燃剤含有ポリエステル樹脂組成物を提供することである。本発明のさらに他の目的は、難燃性が改善された摺動部材を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を達成すべく結晶性熱可塑性ポリエステル樹脂に関して鋭意検討の結果、熱可塑性ポリエステル樹脂と、特定の変性ポリオレフィン系重合体と、特定分子量のエステル化合物と、特定の非ハロゲン系難燃剤と、リン含有化合物とを組合わせると、成形性のみならず、摺動特性に優れ、かつ優れた難燃性を有する樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0013】すなわち、本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、(A)熱可塑性ポリエステル樹脂と、

(B)ビスフェノール骨格を有する重合体と、(C)不飽和カルボン酸及びその誘導体から選ばれた少なくとも1種で変性した変性オレフィン系重合体と、(D)分子量400~1000の脂肪族エステルと、(E)リン含有化合物とを含んでいる。熱可塑性ポリエステル樹脂としては、ポリブチレンテレフタレート系樹脂またはポリブチレンナフタレート系樹脂などが使用できる。ビスフェノール骨格を有する重合体は、ビスフェノールA骨格を有する重合体を使用でき、変性オレフィン系重合体(C)には、無水マレイン酸及び/又は(メタ)アクリル酸で変性されたオレフィン系重合体などが含まれる。リン含有化合物(E)には赤リンが含まれる。また、本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、(F)フッ素系樹脂(例えば、ポリテトラフルオロエチレン)などを含有していてもよい。

【0014】本発明では、前記成分(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)を混合して熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を製造する。この方法においてさらに(F)フッ素系樹脂を混合してもよい。

【0015】前記ポリエステル樹脂組成物は、摺動部材(特にギア)などの成形品を得る上で有用である。なお、本明細書中では、「アクリル酸」および「メタクリル酸」を総称して、「(メタ)アクリル酸」ということがある。

【0016】

【発明の実施の形態】〔熱可塑性ポリエステル樹脂(A)〕本発明で用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂(A)は、ジカルボン酸成分とジヒドロキシ成分との重縮合、オキシカルボン酸成分の重縮合、又はこれら三成分の重縮合などにより得ることができ、ホモポリエステルであってもコポリエステルであってもよい。

【0017】前記ジカルボン酸成分としては、例えば、

芳香族カルボン酸(テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸(2,6-ナフタレンジカルボン酸など)、ジフェニルカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルメタレンジカルボン酸、ジフェニルエタレンジカルボン酸などの C_{8-16} 芳香族ジカルボン酸)、脂環族ジカルボン酸(例えば、シクロヘキサレンジカルボン酸などの C_{4-10} シクロアルカンジカルボン酸)、脂肪族ジカルボン酸(例えば、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの C_{6-12} 脂肪族ジカルボン酸)又はその誘導体などが例示できる。前記誘導体として、エステル形成可能な誘導体、例えば、ジメチルエステルなどの低級アルキルエステル、酸無水物、酸クロライドなどの酸ハライドが例示される。これらのジカルボン酸成分は、単独又は二種以上組合せて使用できる。好ましいジカルボン酸成分は、芳香族ジカルボン酸(特に、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸)である。

【0018】前記ジヒドロキシ成分としては、例えば、脂肪族ジオール(エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサングリコールなどの C_{2-10} アルキレンジオール)、脂環族ジオール(シクロヘキサングリコール、シクロヘキサジメタノールなどの C_{4-12} 脂環族ジオール)、芳香族ジオール(ヒドロキノン、レゾルシン、ジヒドロキシフェニル、ナフタレンジオール、ジヒドロキシジフェニルエーテル、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)などの C_{6-16} 芳香族ジオール)、前記芳香族ジオールのアルキレンオキシサイド付加体(例えば、ジエトキシ化ビスフェノールAなどのビスフェノールAの C_{2-4} アルキレンオキシサイド付加体)、ポリオキシアルキレングリコール(例えば、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなどのポリオキシ C_{2-4} アルキレングリコール)などが例示できる。これらのジヒドロキシ成分は、エステル形成可能な誘導体、例えば、アルキル基、アルコキシ基又はハロゲン置換体などであってもよい。これらのジオール成分は、単独又は二種以上組合せて使用できる。これらのジヒドロキシ成分のうち、アルキレンジオール(特に C_{2-4} アルキレンジオール)、脂環族ジオールを用いる場合が多い。

【0019】また、オキシカルボン酸としては、オキシ安息香酸、オキシナフトエ酸、ジフェニレンオキシカルボン酸などのオキシカルボン酸、及びこれらの誘導体が例示でき、誘導体には、前記ジカルボン酸成分及びジヒドロキシ成分に対応する誘導体が含まれる。これらの化合物も一種又は二種以上組合せて使用できる。さらに、必要により、多官能性単量体、例えば、トリメット酸、トリメシン酸、ピロリメット酸などの多価カルボン酸、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロール

エタン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコールを少量併用してもよい。このような多官能性単量体の使用により生成する分岐又は架橋構造を有するポリエステルも使用できる。

【0020】上記化合物を単量体成分として重縮合により生成する熱可塑性ポリエステルは、単独で又は二種以上組合せて、熱可塑性樹脂組成物の基本樹脂として使用される。前記ポリエステル樹脂は、結晶性であっても非結晶性であってもよいが、結晶性であるのが好ましい。

【0021】好ましい熱可塑性ポリエステル樹脂(A)は、結晶性芳香族ポリエステル、例えば、ポリアルキレンアリレート系樹脂(すなわち、アルキレンアリレート単位を主成分とするホモポリエステル樹脂やコポリエステル樹脂、又はホモ又はコポリエステル樹脂を主成分とする樹脂組成物)である。上記ホモポリエステル樹脂には、ポリアルキレンアリレート(例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリC₂₋₄アルキレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレートなどのポリC₂₋₄アルキレンナフタレート)などが含まれる。また、上記コポリエステル樹脂には、アルキレンアリレート単位を少なくとも60重量%以上有するポリアルキレンアリレート(例えば、アルキレンアリレート(特に、ブチレンテレフタレート)単位を60~98重量%程度有する共重合体)が含まれる。コポリエステルを形成する好ましいコ単量体は、C₂₋₄アルキレングリコール、ポリオキシC₂₋₄アルキレングリコール、イソフタル酸、フタル酸などである。ポリアルキレンアリレート系樹脂組成物には、前記ホモポリエステル樹脂(特に、ポリブチレンテレフタレート)または前記コポリエステル樹脂(特に、ポリブチレンテレフタレート系コポリエステル)をアルキレンアリレート単位換算で少なくとも60重量%(例えば、60~95重量%程度)含有する組成物が含まれる。特に、ポリブチレンテレフタレート系樹脂[ポリブチレンテレフタレート、コポリブチレンテレフタレート(共重合体)、これらのホモ又はコポリブチレンテレフタレートを含む樹脂組成物]が好ましい。

【0022】ポリブチレンテレフタレート系樹脂などのポリエステル樹脂の極限粘度数(溶媒: o-クロロフェノール; 温度: 35℃)は、0.5以上、好ましくは0.6~1.2、さらに好ましくは0.7~1.0程度である。極限粘度数が0.5未満では、樹脂組成物の機械的特性が低下し、1.2を超えると、成形時における樹脂組成物の流動性が低下する。

【0023】[ビスフェノール骨格を有する重合体(B)] 本発明で用いられるビスフェノール骨格を有する重合体(B)は、ビスフェノール類から誘導される重合体であり、例えば、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアルレート樹脂などが含まれる。これらの重合体は単独でまたは二種以上組合せて

使用できる。

【0024】ビスフェノール類としては、例えば、ビス(ヒドロキシアリール)アルカン[ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(=ビスフェノールF)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニルエタン)(=ビスフェノールAD)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニルプロパン)(=ビスフェノールA)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタンなどのビス(ヒドロキシアリール)C₁₋₆アルカンなど]; ビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタンなどのビス(ヒドロキシアリール)C₃₋₁₂シクロアルカンなど]; 4, 4'-ジヒドロキシビフェニル; 2, 2'-ビフェノール; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトン; ハロゲン置換ビスフェノール類(ジクロロビスフェノールA、ジブロモビスフェノールA、テトラビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールAなど)などが挙げられる。これらのビスフェノール類の中でビスフェノールAが特に好ましい。これらのビスフェノール類は単独又は二種以上組合せて使用できる。

(1) ビスフェノール骨格を有するポリカーボネート樹脂

ビスフェノール骨格を有するポリカーボネート樹脂には、上記ビスフェノール類と、ホスゲン又はジフェニルカーボネートなどの炭酸エステルとの反応により得られる重合体が含まれる。ポリカーボネート樹脂は、単独または二種以上組み合わせて使用できる。

【0025】好ましいポリカーボネート樹脂としては、ビス(ヒドロキシアリール)C₁₋₆アルカンから構成されるポリカーボネート樹脂、特にビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂が挙げられる。

【0026】得られたポリカーボネート樹脂の数平均分子量は、例えば、1,500~50,000程度、好ましくは10,000~40,000程度、さらに好ましくは20,000~40,000程度である。

(2) ビスフェノール骨格を有するエポキシ樹脂又はフェノキシ樹脂

ビスフェノール骨格を有するエポキシ樹脂としては、ビス(ヒドロキシアリール)C₁₋₆アルカン、特にビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェノールFなどのグリシジルエーテルが挙げられる。また、ビスフェノール骨格を有するエポキシ樹脂には、分子量の大きな前記ビスフェノールグリシジルエーテル(すなわち、フェノキシ樹脂)も含まれる。好ましい樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂又はフェノキシ樹脂である。これらのビスフェノール骨格を有するエポキシ樹脂、フェ

ノキシ樹脂は、単独または二種以上組合わせて使用できる。

【0027】エポキシ樹脂の数平均分子量は、例えば、200～50,000程度、好ましくは300～10,000程度、さらに好ましくは400～6,000程度（例えば、400～5,000程度）である。また、フェノキシ樹脂の数平均分子量は、例えば、1000～50,000程度、好ましくは2,000～40,000程度、さらに好ましくは3,000～35,000程度である。

【0028】樹脂組成物において、エポキシ樹脂又はフェノキシ樹脂は、必要に応じて、アミン系硬化剤（例えば、エチレンジアミンなどの脂肪族アミン、メタフェニレンジアミン、キシリレンジアミンなどの芳香族アミンなど）、ポリアミノアミド系硬化剤、酸および酸無水物系硬化剤などの硬化剤により硬化していてもよい。

（3）ビスフェノール骨格を有するポリアリレート系樹脂

ビスフェノール骨格を有するポリアリレート系樹脂は、ビスフェノール類と、芳香族ポリカルボン酸成分を用い、エステル交換法（例えば、アセテート法、フェニルエステル法など）、酸クロリド法、直接法などのエステル化反応などにより、熔融重合法、溶液重合法、または界面重合法などを使用して製造できる。

【0029】好ましいビスフェノール類には、例えば、ビス（ヒドロキシアリール） C_{1-6} アルカン（例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールADなど）などが含まれる。

【0030】芳香族ポリカルボン酸（単量体）としては、例えば、単環式芳香族ジカルボン酸、多環式芳香族ジカルボン酸などのジカルボン酸、又はそれらの反応性誘導体（例えば、酸ハライド（酸クロライドなど）、エステル（アルキルエステル、アリールエステルなど）、酸無水物など）が挙げられる。

【0031】単環式芳香族ジカルボン酸には、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などのベンゼンジカルボン酸などの炭素数8～20程度のアリールジカルボン酸が挙げられる。

【0032】多環式芳香族ジカルボン酸としては、2,6-ナフタレンジカルボン酸などのナフタレンジカルボン酸、ビス（アリールカルボン酸）類（例えば、ビフェニルジカルボン酸、ビス（カルボキシフェニル）メタン、ビス（カルボキシフェニル）エタン、ビス（カルボキシフェニル）プロパンなどのビス（カルボキシアリール） C_{1-6} アルカン；ビス（カルボキシフェニル）シクロヘキサンなどのビス（カルボキシアリール） C_{3-12} シクロアルカン；ビス（カルボキシフェニル）ケトン；ビス（カルボキシフェニル）スルホキシド；ビス（カルボキシフェニル）エーテル；ビス（カルボキシフェニル）チオエーテルなど）などが挙げられる。

【0033】好ましい芳香族ポリカルボン酸成分には、単環式芳香族ジカルボン酸（特に、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などのベンゼンジカルボン酸）、ナフタレンジカルボン酸、ビス（4-カルボキシフェニル） C_{1-4} アルカンなどが含まれる。

【0034】なお、前記芳香族ジカルボン酸の芳香環には、1又は2個の C_{1-4} アルキル基が置換していてもよい。これらの芳香族ジカルボン酸は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0035】好ましいポリアリレート樹脂には、例えば、ビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェノールFなど）とベンゼンジカルボン酸（イソフタル酸、テレフタル酸など）とのポリエステル、ビスフェノール類とナフタレンジカルボン酸又はビス（アリールカルボン酸）類（例えば、ビス（カルボキシフェニル）メタン、ビス（カルボキシフェニル）エタン、ビス（カルボキシフェニル）プロパンなどのビス（カルボキシアリール） C_{1-4} アルキル）とのポリエステルなどが挙げられる。これらポリアリレート系樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0036】なお、前記ビスフェノール類の一部を、脂肪族又は脂環式ジオールで置換してもよい。脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコールなどの C_{2-10} 脂肪族ジオールが挙げられ、脂環式ジオールには、1,4-シクロヘキサジメタノール、シクロヘキサングリコールなどの C_{3-10} 脂肪族環を有するジオールが含まれる。

【0037】また、前記芳香族ポリカルボン酸の一部を、脂肪族または脂環族ジカルボン酸で置換してもよい。脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの C_{2-20} 脂肪族ジカルボン酸が挙げられ、脂環式ジカルボン酸としては、例えば、シクロヘキサンジカルボン酸などが含まれる。

【0038】また、ポリアリレート樹脂は、ビスフェノール類及び芳香族ジカルボン酸に加えて、必要に応じて、芳香族トリオール、芳香族テトラオール（例えば、1,1,2,2-テトラキス（ヒドロキシフェニル）エタンなど）、芳香族トリカルボン酸、芳香族テトラカルボン酸などを併用してもよい。

【0039】さらに、ポリアリレート樹脂の末端は、アルコール類、カルボン酸類など（特に、一価のアルコール類、一価のカルボン酸類など）で封鎖（結合）されていてもよい。

【0040】ポリアリレート樹脂の数平均分子量は、例えば、 $1 \times 10^4 \sim 30 \times 10^4$ 程度、好ましくは $2 \times 10^4 \sim 20 \times 10^4$ 程度、さらに好ましくは $3 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4$ 程度である。

【0041】本発明のポリエステル樹脂組成物におい

て、ビスフェノール骨格を有する重合体(B)の添加量は、熱可塑性ポリエステル樹脂(A)100重量部に対して10~100重量部、好ましくは20~90重量部、さらに好ましくは30~85重量部程度である。ビスフェノール骨格を有する重合体(B)が少ないと、難燃性が十分に得られず、多すぎると樹脂組成物の機械特性及び耐熱性が低下する。

【0042】[変性オレフィン系重合体(C)]本発明で(C)成分として用いられる変性オレフィン系重合体は、オレフィン系重合体(c-1)が、不飽和カルボン酸及びその誘導体(c-2)から選ばれた少なくとも1種で変性されている。

【0043】オレフィン系重合体(c-1)には、オレフィン系単量体の単独重合体又は共重合体、又はオレフィン系単量体と α 、 β -不飽和カルボン酸又はそのエステルとの共重合体が含まれる。上記オレフィン系単量体の単独重合体又は共重合体は、オレフィン系単量体から選択された少なくとも1種の単量体から構成され、上記オレフィン系単量体と α 、 β -不飽和カルボン酸またはそのエステルとの共重合体は、オレフィン系単量体から選択された少なくとも1種の単量体と α 、 β -不飽和カルボン酸又はそのエステルから選択された少なくとも1種の単量体とから構成され、このようなオレフィン系重合体はいずれも好ましく使用できる。共重合体は、ランダム、ブロック又はグラフト共重合体などである。

【0044】オレフィン系単量体として、 α -オレフィン(エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、3-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、1-ヘキセン、2,3-ジメチル-2-ブテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセンなどの炭素数2~20の α -オレフィン)などの不飽和炭化水素単量体が挙げられる。これらの単量体は、単独又は二種以上組合せて使用できる。好ましいオレフィン系単量体は、少なくともエチレンまたはプロピレン(特に、エチレン)を含む。

【0045】前記 α 、 β -不飽和カルボン酸及びそのエステルとしては、 α 、 β -不飽和カルボン酸(例えば、(メタ)アクリル酸など)、(メタ)アクリル酸エステル(例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルなどの(メタ)アクリル酸 C_{1-10} アルキルエステル；(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピルなどの(メタ)アクリル酸ヒドロキシ C_{2-4} アルキルエステル)などが例示できる。好ましい α 、 β -不飽和カルボン酸エステルは、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチルなどの(メタ)アクリル酸 C_{1-4} アルキルエステルであり、特に、アクリル酸 C_{1-4} アルキルエステル

(アクリル酸エチルなど)が好ましい。これらの α 、 β -不飽和カルボン酸又はそのエステルは、単独または二種以上組合せて使用できる。 α 、 β -不飽和カルボン酸又はそのエステルの使用量は、例えば、単量体全体の0~30モル%、好ましくは1~20モル%程度の範囲から選択できる。

【0046】なお、オレフィン系単量体は、前記成分以外に、非共役ジエン化合物(1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、2,5-ノルボナジエンなどの炭素数6~10の非共役ジエン)、共役ジエン(ブタジエン、イソプレン、ピペリレンなどの炭素数4~6の共役ジエン化合物、芳香族ビニル化合物(例えば、スチレン、 α -メチルスチレン)、ビニルエーテル(例えば、ビニルメチルエーテル)、及びビニル基を有するポリジオルガノシロキサン(ビニル含有シリコン)などを本発明の効果を阻害しない範囲で併用してもよい。

【0047】具体的なオレフィン系重合体(c-1)としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸メチル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エチル共重合体が挙げられる。

【0048】不飽和カルボン酸又はその誘導体(c-2)としては、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、ナジック酸、メチルナジック酸、アリルコハク酸、(メタ)アクリル酸などが挙げられる。これらの変性成分は単独で又は二種以上組合せて使用できる。通常、無水マレイン酸及び/又は(メタ)アクリル酸が用いられる。

【0049】変性オレフィン系重合体(C)において、不飽和カルボン酸又はその誘導体(b-2)による変性量(導入量)は、0.1~5重量%(例えば、0.1~4重量%)程度、好ましくは0.5~3重量%程度である。不飽和カルボン酸又はその誘導体(c-2)による変性量が少なすぎる場合、変性オレフィン系重合体(C)が熱可塑性ポリエステル成分(A)から著しく分離し、成形時に剥離及びモールドデポジットなどの問題が生じる可能性がある。一方、不飽和カルボン酸又はその誘導体(c-2)による変性量が多すぎる場合、残留する未反応の(c-2)成分により異臭が発生したりするなどの不具合が生じる。

【0050】変性オレフィン系重合体(B)を得る方法としては、例えば、不飽和カルボン酸又はその誘導体(c-2)を、熔融状態で適切な有機過酸化物などのラジカル開始剤と加熱して、オレフィン系重合体(c-1)にグラフト変性させる方法(グラフト共重合体を生成させる方法)、少なくともオレフィン系単量体を含む単量体(オレフィン単量体単独か、又はオレフィン単量体と(メタ)アクリル酸エステル及び/又は(メタ)アクリル酸との混合単量体)と、不飽和カルボン酸及び/

又はその誘導体(c-2)とを重合する方法などが挙げられる。特に、オレフィン系重合体(c-1)に、不飽和カルボン酸及び/又はその誘導体(c-2)をグラフト共重合させる方法は、各成分の組成比をコントロールすることが容易である。

【0051】変性オレフィン系重合体(C)としては、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性(エチレン-(メタ)アクリル酸メチル共重合体)、無水マレイン酸変性(エチレン-(メタ)アクリル酸エチル共重合体)、これらの重合体に対応する(メタ)アクリル酸変性オレフィン系重合体などが例示できる。

【0052】複数の変性オレフィン系重合体(C)を組合せて使用してもよい。例えば、無水マレイン酸変性ポリエチレンと無水マレイン酸(エチレン-アクリル酸エチル共重合体)との組合せ、無水マレイン酸変性ポリプロピレンと無水マレイン酸変性(エチレン-メタクリル酸メチル共重合体)との組合せなどを使用できる。

【0053】本発明のポリエステル樹脂組成物において、変性オレフィン系重合体(C)の添加量は、熱可塑性ポリエステル樹脂(A)とビスフェノール骨格を有する重合体(B)の総量100重量部に対して、0.5~18重量部(例えば、1~15重量部)程度、好ましくは1~10重量部(例えば、2~8重量部)程度である。(C)成分が0.5重量部未満では、摺動特性などの特性の改善が大きく改善されず、18重量部を超えると、耐摩耗性及び剛性が低下し、寸法精度及び成形品の外観が低下する。

【0054】[脂肪族エステル(D)] 本発明で使用される脂肪族エステル(D)は、脂肪酸と脂肪族アルコールとから構成される。脂肪酸としては、直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪酸(例えば、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ベヘン酸、アラキジン酸、リグノセリン酸、セチロン酸、モンタン酸、メリシン酸などの飽和高級C₁₀₋₃₀脂肪酸)、直鎖又は分岐鎖の不飽和脂肪酸(オレイン酸、リノール酸、リノレン酸などの不飽和高級C₁₈₋₂₀脂肪酸)、多塩基酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸などの炭素数2~10の多塩基酸、及び前記脂肪酸の誘導体(例えば、2-ブロモステアリン酸、18-ブロモステアリン酸などの脂肪酸のハロゲン化物、18-ヒドロキシステアリン酸などのヒドロキシ置換された脂肪酸など)が挙げられる。これらの脂肪酸は、単独又は二種以上組合せて使用できる。好ましい脂肪酸は、飽和C₁₄₋₂₄脂肪酸(例えば、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸など)、不飽和C₁₈₋₂₀脂肪酸(例えば、オレイン酸など)である。

【0055】脂肪族アルコールとしては、1価の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族アルコール(例えば、n-オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、イソノ

ニルアルコール、n-デシルアルコール、イソデシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、14-メチルヘキサデカン-1-オール、ステアリルアルコール、16-メチルヘプタデカン-1-オール、18-メチルノナデカン-1-オール、18-メチルイコサノール、ドコサノール、20-メチルヘイコサノール、20-メチルドコサノール、テトラコサノール、ヘキサコサノール、オクタコサノールなどの飽和高級C₁₀₋₂₆脂肪族アルコール)、1価の直鎖又は分岐鎖の不飽和脂肪族アルコール(オレイルアルコールなどの不飽和高級C₁₆₋₂₀脂肪族アルコール)、多価アルコール類(エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,2-オクタンジオール、ヘキサデカン-1,2-ジオール、オクタデカン-1,2-ジオール、イコサン-1,2-ジオールなどのC₂₋₂₀アルキレンジオール、1,2-シクロノナンジオール、1,2-シクロデカンジオールなどのC₈₋₁₀シクロアルカンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパンなどのC₃₋₆アルカントリオール、エリスリトール、ペンタエリスリトールなどのC₄₋₅アルカンテトラオール、ソルビトールなどのヘキサオール)、及び前記多価アルコールの縮合体(ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ジエチレングリコール、ジグリセロール、トリグリセロールなど)が挙げられる。これらの脂肪族アルコールは、単独又は二種以上組合せて使用できる。好ましい脂肪族アルコールは、一価の飽和高級C₁₄₋₂₄アルコール(例えば、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコールなど)、一価の不飽和高級C₁₆₋₂₀アルコール(例えば、オレイルアルコールなど)である。

【0056】ポリエステル樹脂とのエステル交換反応を回避するために、脂肪族エステル(D)は、遊離のヒドロキシル基及びカルボキシル基を実質的に含まないフルエステル(例えば、酸価=0~5 KOHmg/g程度(例えば、0~2 KOHmg/g程度))であるのが好ましい。

【0057】脂肪族エステル(D)として、飽和C₁₄₋₂₄脂肪酸とモノC₁₄₋₂₄アルコールとのエステル(例えば、トリデシルステアレート、イソトリデシルステアレート、ミリスチルミリスレート、セチルパルミレート、ステアリルステアレート、イソステアリルステアレート、ベヘニルベヘネート、オレイルオレエートなど)、C₂₋₄アルキレンジオールと飽和C₁₄₋₂₄脂肪酸とのエステル(例えば、エチレングリコールジステアレートなど)、C₃₋₆アルカントリオール又はテトラオールと飽和C₁₄₋₂₄脂肪酸とのエステル(例えば、グリセリントリスステアレートなど)が好ましく使用される。本発明のポリエステル樹脂組成物において、脂肪族エステル(D)の分子量は、耐摩耗性、及び押出機へのフィ

ード性又は計量性に大きな影響を及ぼす。本発明で用いられる脂肪酸エステル(D)の分子量は、400~1000(例えば、420~950)の範囲、好ましくは400~900(例えば、420~900)、さらに好ましくは400~800(例えば、430~750)程度である。成分(D)の分子量が400より小さい場合、計量安定性などの成形性、耐摩耗性が著しく阻害され、分子量が1000を超えた場合、摩擦摩耗特性の改善効果が不十分となる。

【0058】本発明のポリエステル樹脂組成物において、脂肪族ポリエステル(D)の添加量は、熱可塑性ポリエステル樹脂(A)とビスフェノール骨格を有する重合体(B)の総量100重量部に対して、0.2~8重量部(例えば、0.5~5重量部)程度、さらに好ましくは1~4重量部程度である。(D)成分が少ないと、潤滑性が低下し、多すぎると、基体である熱可塑性ポリエステル樹脂の性質が著しく損なわれる。

【0059】[リン含有化合物(E)] 本発明では、リン含有化合物(E)を、熱可塑性ポリエステル樹脂(A)及びビスフェノール骨格を有する重合体(B)と組み合わせることによって、高い難燃性を付与できる。

【0060】本発明で用いられるリン含有化合物(E)としては、無機リン化合物、有機リン化合物(単量体型有機リン化合物、ポリマー型有機リン化合物など)などが挙げられ、特に無機リン化合物が好ましく用いられる。

【0061】上記無機リン化合物としては、例えば、赤リン、リン酸塩などが含まれる。リン酸には、オルトリン酸の他に、亜リン酸、ポリリン酸(メタリン酸、ピロリン酸など)、ポリ亜リン酸(メタ亜リン酸、ピロ亜リン酸など)なども含まれる。塩としては、アルカリ金属塩(リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩など)、アルカリ土類金属塩(マグネシウム塩、カルシウム塩など)、周期表3B族金属の塩(アルミニウム塩など)、アンモニウム塩などが例示できる。また、前記塩には、アミン塩、例えば、グアニジン塩又はトリアジン系化合物の塩(例えば、メラミン塩、メレム塩など)なども含まれる。

【0062】なお、無機リン化合物は、アルキル基又はアリール基が置換していてもよい亜リン酸、次亜リン酸、ホスホノカルボン酸、ホスフィニコカルボン酸(例えば、3-メチルホスフィニコプロピオン酸、3-フェニルホスフィニコプロピオン酸など)、含窒素リン酸などの酸の金属塩などであってもよい。

【0063】好ましいリン酸塩は、ポリリン酸の塩、特にポリリン酸アンモニウム及びポリリン酸メラミンである。前記有機リン化合物のうち、単量体型有機リン化合物には、リン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィンオキシド(トリフェニルホスフィンオキシド、トリクレジルホスフィンオキシドなど)などが含まれる。リン

酸エステルとしては、脂肪族リン酸エステル[リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリイソプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリイソブチル、リン酸トリヘキシル、リン酸トリオクチル、リン酸トリデシルなどのリン酸トリC₁₋₁₀アルキルエステル;リン酸ジメチル、リン酸ジエチル、リン酸ジプロピル、リン酸ジブチル、リン酸ジ(2-エチルヘキシル)などのリン酸ジC₁₋₁₀アルキルエステル;リン酸モノC₁₋₁₀アルキルエステルなど]、芳香族リン酸エステル[リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸トリキシリル、リン酸ジフェニルクレジル、リン酸トリ(イソプロピルフェニル)、リン酸ジフェニルエチルクレジルなどのリン酸トリC₆₋₂₀アリールエステルなど]、脂肪族-芳香族リン酸エステル(リン酸メチルジフェニル、リン酸フェニルジエチルなど)などが挙げられる。

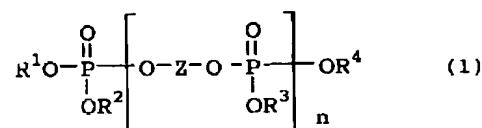
【0064】亜リン酸エステルとしては、例えば、芳香族亜リン酸エステル(亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリクレジル、亜リン酸トリキシリル、亜リン酸ジフェニルクレジルなどの亜リン酸トリC₆₋₂₀アリールエステルなど)、脂肪族亜リン酸エステル(亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリプロピル、亜リン酸トリイソプロピル、亜リン酸トリブチル、亜リン酸トリイソブチルなどの亜リン酸トリC₁₋₁₀アルキルエステル;亜リン酸ジメチル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジプロピル、亜リン酸ジブチルなどの亜リン酸ジC₁₋₁₀アルキルエステル;亜リン酸モノC₁₋₁₀アルキルエステルなど)、脂肪族-芳香族亜リン酸エステル(例えば、メタンホスホン酸ジフェニル、メタンホスホン酸ジエチルなどのアルキルホスホン酸アリールエステルなど)などが含まれる。

【0065】また、単量体型有機リン化合物には、アルキル基又はアリール基が置換していてもよい次亜リン酸エステル、ホスホノカルボン酸エステル、含窒素リン酸エステルなども含まれる。

【0066】前記ポリマー型有機リン化合物としては、前記単量体型有機リン化合物の縮合物を用いることができる。前記縮合物は、下記式(1)で表される繰り返し単位を有していてもよい。

【0067】

【化1】



【0068】(式中、R¹~R⁴は置換基を有していてもよいアリール基を、Zはアリーレン基を示す。nは1~5の整数を示す)

式(1)において、R¹~R⁴で示されるアリール基と

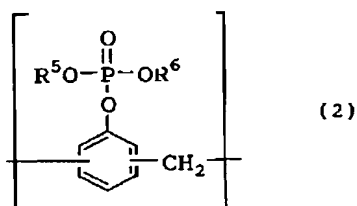
しては、フェニル、ナフチル基などの C_{6-20} アリール基が挙げられ、アリール基の置換基としては、メチル基、エチル基などのアルキル基が挙げられる。また、アリーレン基としては、フェニレン、ナフチレン基などの C_{6-20} アリーレン基が挙げられる。

【0069】上記式(1)で表される縮合物としては、例えば、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジクレジルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジキシレニルホスフェート)、ハイドロキノンビス(ジフェニルホスフェート)、ハイドロキノンビス(ジクレジルホスフェート)、ハイドロキノンビス(ジキシレニルホスフェート)、ビスフェノール-Aビス(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノール-Aビス(ジクレジルホスフェート)、ビスフェノール-Aビス(ジキシレニルホスフェート)などが挙げられる。

【0070】また、前記ポリマー型有機リン化合物は、ヒドロキシル基を有するポリマー(フェノール樹脂など)のリン酸エステルであってもよい。このようなポリマーのリン酸エステルとしては、例えば、下記式(2)で表される構造単位を有するポリマーが挙げられる。

【0071】

【化2】



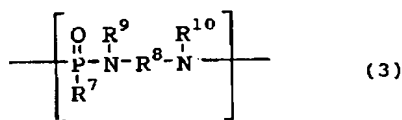
【0072】(式中、 R^5 及び R^6 は置換基を有していてもよいアリール基を示す)

前記アリール基としては、 C_{6-20} アリール基、特にフェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基などが挙げられ、アリール基の置換基としては、メチル基、エチル基などのアルキル基が挙げられる。

【0073】さらに、前記ポリマー型有機リン化合物には、ポリホスフィニコカルボン酸エステル、ポリホスホン酸アミドも含まれる。ポリホスホン酸アミドとしては、例えば、下記式(3)で表される構造単位を有するポリマーが例示できる。

【0074】

【化3】



【0075】(式中、 R^7 はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を示し、 R^8 はアルキレン基、アリーレン基、又はアラルキレン基を示す。 R^9 及び R^{10} は、同一又は異なって、水素原子、アルキル

基、又はアリール基を示す。また、 R^9 及び R^{10} は、直結して環を形成してもよい)。

【0076】好ましいリン含有化合物としては、無機リン化合物(ポリリン酸アンモニウムなどのポリリン酸塩、赤リンなど)、リン酸エステル(脂肪族リン酸エステル、芳香族リン酸エステルなど)などが挙げられ、特に好ましいリン含有化合物は赤リンである。

【0077】赤リンは、難燃効果が高く、少量で効果が得られるため、樹脂の特性(例えば、機械的特性や電気的特性)を損うことなく難燃化できる。赤リンとしては、通常、安定化処理を施したもの(安定化(改質)赤リン)が好ましく用いられる。特に、赤リンの粉碎を行わず、赤リン表面に水や酸素との反応性が高い粉碎面を形成させずに微粒子化した赤リンが好ましく、さらには、赤リンの表面が、有機及び/又は無機化合物で被覆された赤リンが好ましい。有機及び/又は無機化合物で被覆された赤リンとは、樹脂(例えば、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂)、金属、金属化合物(例えば、金属水酸化物、金属酸化物など)などにより単独で又は二種以上組み合わせて皮膜処理された赤リンが好ましい。

【0078】熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、メラミン系樹脂、尿素系樹脂、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン系樹脂などが挙げられ、熱可塑性樹脂としては、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、オレフィン系樹脂などが挙げられる。金属水酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンなどが挙げられ、金属酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化銅、酸化鉄、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化マンガン、酸化スズなどが挙げられる。

【0079】さらに、赤リンの表面を金属で被覆し安定化する方法としては、無電解メッキ法により、金属(鉄、ニッケル、銅、アルミニウム、亜鉛、マンガン、スズ、チタン、ジルコニウムなど)又はこれらの合金で被覆する方法が挙げられる。その他の赤リン表面の被覆方法として、金属塩(アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、チタン、銅、銀、鉄、ニッケルなどの塩)の溶液で赤リンを処理し、赤リンの表面に金属リン化合物を形成させて安定化する方法も含まれる。

【0080】特に、赤リン表面に破砕面を形成させないで赤リンを微粒子化する方法を用い、金属成分(金属水酸化物や金属酸化物)の皮膜と樹脂の皮膜とを組み合わせることで複層で被覆処理、特に金属成分の皮膜で被覆した上に樹脂皮膜で多重に被覆処理した赤リンが好ましい。これらの安定化赤リンは、耐熱安定性、耐加水分解性に優れており、水分の存在下や高温下での分解反応によりホスフィンの生成が著しく少なく、本発明の樹脂組成物を製造する際、および成形品を製造する際の安全上の観

点から使用が好ましい。

【0081】これらの安定化赤リンの調製は、特開平5-229806号公報、特開平3-259956号公報、特開平2-209991号公報、特開平1-150309号公報、特開昭62-21704号公報、特開昭52-125489号公報、EP296501A1号公報、EP249723A2号公報などを参照できる。

【0082】赤リンは、通常、安定化赤リンを粉粒状で使用する。赤リン（特に、安定化赤リン）の平均粒子径は、0.01~150 μ m（例えば、0.1~100 μ m）、好ましくは1~80 μ m（例えば、2~50 μ m）、さらに好ましくは3~50 μ m（例えば、3~30 μ m）程度である。なお、粒径100 μ m以上の赤リン粒子の含有率が5重量%以下である微粉粒状の安定化赤リンが好ましい。また、粒径1 μ m以下の粒子が5重量%以上になると、赤リンの被覆材料の割合が増大するので、難燃性が低下するおそれがある。

【0083】前記安定化赤リンは、単独又は二種以上組み合わせ用いてもよい。例えば、被覆処理の異なる赤リン、粒径の異なる赤リンなどを任意に組み合わせ使用できる。

【0084】本発明のポリエステル樹脂組成物において、リン含有化合物（E）の添加量は、熱可塑性ポリエステル樹脂（A）とビスフェノール骨格を有する重合体（B）との総量100重量部に対して、1~20重量部程度、好ましくは3~18重量部程度、さらに好ましくは5~17重量部（例えば、5~15重量部）程度である。

【0085】赤リンを使用する場合、有機リン化合物、ハロゲン化合物を併用することにより、赤リンの添加量をさらに低減させることができ、有機リン化合物として、例えば、前記リン酸エステル（例えば、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸トリデシルなど）、ハロゲン化アルキルのリン酸エステル（リン酸トリジブプロモプロピルなどのハロゲン化C₁₋₁₀アルキルのリン酸エステルなど）、前記リン酸エステル縮合物（前記ポリマー型有機リン化合物）が使用できる。また、ハロゲン化合物としては、有機ハロゲン化合物（例えば、テトラブプロモビスフェノールA、ヘキサブプロモベンゼン、デカブプロモジフェニルエーテル、ペンタブプロモトルエン、ペンタブプロモベンジルアクリレートなどの芳香族ハロゲン化合物など）、ハロゲン含有高分子化合物（ポリ（ペンタブプロモベンジルアクリレートなどのポリ（芳香族ハロゲン化合物）など）などが挙げられる。これらの有機ハロゲン化合物は、ハロゲン化合物添加量の減少という本発明の目的を逸脱しない範囲で添加できる。

【0086】無機リン化合物とビスフェノール骨格を有する重合体とを組合わせて樹脂組成物を構成すると、難燃性を大きく改善できる。無機リン化合物が赤リンであり、ビスフェノール骨格を有する重合体がビスフェノー

ルA骨格を有する重合体である場合に、難燃性を特に改善できる。ビスフェノール骨格を有する重合体100重量部に対して、無機リン化合物は、5~70重量部、好ましくは10~50重量部程度である。

【0087】[フッ素系樹脂（F）]さらに、本発明のポリエステル樹脂組成物はフッ素系樹脂を含有してもよい。フッ素系樹脂の添加によって、燃焼時の火種及び融液の滴下（ドリップ）が抑制され、また、UL規格94の難燃区分の「V-0」を満足できる。フッ素系樹脂には、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテルなどのフッ素含有単量体の単独又は共重合体；前記フッ素含有単量体と、エチレン、プロピレン、（メタ）アクリレートなどの共重合性単量体との共重合体が含まれる。このようなフッ素系樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライドなどの単独重合体；テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体などの共重合体が例示される。これらのフッ素系樹脂は、樹脂の分散性や得られた組成物の加工性などの目的に応じて、適当な重合度の樹脂を選択できる。また、これらの樹脂は、一種又は二種以上混合して使用できる。

【0088】本発明で用いるフッ素系樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレンが特に好ましい。ポリテトラフルオロエチレンは、公知の方法（乳化重合、懸濁重合など）によって製造でき、広く市販されている。

【0089】前記フッ素系樹脂（F）は、任意の形状（粒子状、繊維状など）で使用でき、また、0.05 μ mから数mmに至るまでの広範囲の粒径で使用できる。前記フッ素系樹脂は粒子状であるのが好ましく、その平均粒径は、1~5000 μ m程度、好ましくは5~1000 μ m（例えば、10~800 μ m）程度、さらに好ましくは10~700 μ m程度である。

【0090】フッ素系樹脂（F）の添加量は、熱可塑性ポリエステル樹脂（A）とビスフェノール骨格を有する重合体（B）の総量100重量部に対して、0~2重量部（例えば、0~1重量部）程度、好ましくは0.1~1.5重量部（例えば、0.2~1.0重量部）程度、より好ましくは0.2~0.6重量部程度である。

【0091】[添加剤]本発明の組成物は、種々の添加剤を含有していてもよい。添加剤としては、公知の安定剤（例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤など）を更に添加することにより安定性を強化できる。例えば、酸化防止剤の添加により、得られた成形品は高い熱安定性、特に長期安定性及び物性を示す。酸化防止剤として、ヒンダードフェノール系、アミン系、チオエー

テル系などの化合物が使用できる。

【0092】さらに必要に応じて、着色剤、離型剤、核剤、帯電防止剤、界面活性剤、前記以外の異種ポリマー、充填剤〔無機、有機、又は金属充填剤（繊維状、粉粒状、板状）〕などを一種又は二種以上混合して使用してもよい。

【0093】本発明のポリエステル樹脂組成物は、前記成分（A）～（E）、必要により成分（F）を混合する方法により容易に調製できる。例えば、各成分を混合した後、一軸又は二軸の押出機により混練し押出ししてペレットを調製する方法、組成の異なるペレット（マスターバッチ）を先ず調製し、そのペレットを所定量で混合する方法などが使用できる。また、本発明の組成物の調製においては、各成分の一部又は全部を粉砕し、粉砕された成分とその他の成分とを混合し、混練し、押出などの操作を行うと、添加物の分散を改善できる。さらに、液状の脂肪酸エステル（C）を用いる場合、予め潤滑剤と各成分とを混合し、含浸させた後、押出しなどを行う方法もまた組成物の調製を容易にし、加工性及び摺動性を改善するので好ましい。

【0094】本発明の摺動部材は、ポリエステル樹脂組成物を成形及び／又は加工することにより調製できる。成形には、射出成形などの慣用の方法が利用でき、得られた成形体は、摩擦摩耗特性、対金属摺動のみならず対樹脂摺動にも優れている。さらに寸法精度にも優れている。そのため、種々のギア（アイドラーギアなど）として有用であり、AV、OA分野の摺動部品として好適に

用いることができる

【0095】

【発明の効果】本発明では、（A）熱可塑性ポリエステル樹脂と、（B）ビスフェノール骨格を有する重合体と、（C）変性オレフィン系重合体と、（D）分子量400～1000の脂肪族エステルと、（E）リン含有化合物とを組合わせているため、樹脂組成物の寸法精度、摺動特性、難燃性を改善できる。さらに、非ハロゲン系難燃剤を使用しているため、樹脂組成物中のハロゲン含有量を低減できる。また、フッ素系樹脂との併用により、樹脂組成物の難燃性はさらに改善できる。そのため、本発明の樹脂組成物は、摺動部材の成形に有用である。

【0096】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0097】実施例中の各種物性の評価方法は以下の通りである。

<成形品剥離・計量性>評価用試験片（50mm×50mm×1mm：φ1mmセンターピンゲート方式）を以下の条件下で成形し、その表面の剥離状況を5段階で評価した。また成形時に、各組成物ペレットの計量性（成形機スクリーへの食い込み性）を評価し、5段階で評価した。

【0098】

成形機	日鋼 J75SA
シリンダー温度（℃）	250-250-230-210
金型温度（℃）	60
射出速度（m/分）	1.0
一次圧（MPa）	90
二次圧（MPa）	60
成形サイクル（秒）	20～10

成形品の剥離の評価基準

- 1：成形品全体に剥離多数あり
- 2：成形品全体に剥離あり
- 3：ゲート部にのみ剥離あり
- 4：ゲート部にのみ微少の剥離あり
- 5：剥離なし

計量性の評価基準

- 1：計量不可
- 2：計量時間 31秒以上
- 3：計量時間 21～30秒
- 4：計量時間 15～20秒
- 5：添加剤無添加のポリブチレンテレフタレート樹脂と同等（15秒未満）

<対鋼摺動性>スラストタイプ摺動試験機により、下記の条件で鋼（S55C）試験片と、試験材料製試験片との摺動を行い、動摩擦係数及び比摩耗量（単位荷重

（N）、単位摺動距離（km）当たりの摩耗体積（mm³））を評価した。比摩耗量は、摩耗量（mg）を測定して算出した。

【0099】摺動条件

試験機：スラストタイプ摩擦摩耗試験（オリエンテック（株）製）

面圧：0.98MPa

線速度：30cm/秒

摺動時間：24時間

＜対摩耗性＞歯車摺動試験機を用い、下記の条件で、同材同士のギア摺動試験を行い、摺動前後のギアの重量変化から摩耗量を評価した。

【0100】

試験機：簡易歯車摩耗試験機（トーアメック（株）製）

歯車：

標準平歯車

モジュール：1.0

歯数比：23/54

かみ合い歯巾：5mm

試験条件：

トルク：0.55N・m

回転数：1000rpm

繰り返し回数：200万回

バックラッシュ：150μm

＜歯車真円度＞歯数=54、モジュール=1.0、歯巾=10mm（3点ピンゲート金型）の上記成形歯車についてタリロンド測定機により真円度を測定した。

＜燃焼試験（UL-94）＞アンダーライダース・ラボラトリーズのサブジェクト94（UL-94）の方法に準じ、5本の試験片（厚み0.8mm）を用いて燃焼性及び燃焼時における樹脂の滴下特性について試験し、燃焼レベルを判断した。

【0101】実施例1～11及び比較例1～4

（A）熱可塑性ポリエステル樹脂、（B）ビスフェノー

ル骨格を有する重合体、（C）変性オレフィン系重合体、（D）脂肪族エステル、（E）リン含有化合物及び（F）フッ素系樹脂を、表1または表2に記載される割合で混合した後、二軸押出機により熔融混練し、ペレット状の組成物を調製した。次いで、射出成形によりこのペレットから試験片を作成し、評価した。その結果を表1および2に示す。

【0102】なお、本実施例及び比較例では、以下の材料を使用した。

（A）PBT：ポリブチレンテレフタレート（極限粘度数 1.0）（ポリプラスチックス（株））

（B）PC：ビスフェノールA型ポリカーボネート パンライトL1225（帝人化成（株））

（C）MAH-PE（1）[＝無水マレイン酸変性ポリエチレン（無水マレイン酸含量＝2.5重量%）]：NタフマーMM6850（三井化学（株））

MAH-PE（2）[＝無水マレイン酸変性ポリエチレン（無水マレイン酸含量＝1.0重量%）]：NタフマーMP0620（三井化学（株））

MAH-EEA[＝無水マレイン酸変性（エチレン-アクリル酸エチル共重合体）（無水マレイン酸含量＝2.5重量%）]：AR201（三井デュボンケミカル（株））

（D）トリデシルステアレート、ミリスチルミリステート、エチレングリコールジステアレート、グリセリントリスステアレート

（E）ノーバエクセル140（燐化学工業（株））

（F）PTFE（＝ポリテトラフルオロエチレン）：ホスタフロンTF1620（ヘキストインダストリー社）

【0103】

【表1】

表 1

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
(A) PBT	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) PC	50	55	50	50	50	50	50	50	50	50	50
(A) + (B) 総量	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(C)											
MAH-PE (1) (MAH 2.5 wt. %)	5	5	2	8	5		5	5	5	5	5
MAH-PE (2) (MAH 1.0 wt. %)						5					
MAH-EEA (MAH 2.5 wt. %)											
(D)											
メタシタレート MW = 466	2	2	2	2	2	2	2	2		4	2
シタレート MW = 480											
エタレート MW = 594											
グレート MW = 890											
(E) 赤リン	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
(F) PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
剥離性	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
計量性	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
対銅潤滑性											
μ	0.2	0.25	0.28	0.2	0.2	0.26	0.2	0.2	0.24	0.8	0.17
摩擦係数 (mm ² /(N·km))	0.2	0.3	0.4	0.3	0.25	0.6	0.2	0.2	0.3	0.2	0.15
対同材料摩擦係数											
摩擦係数 (mg)	3.5	5.4	5.5	4.0	5.5	3.8	3.5	3.6	3.7	4.0	3.8
摩擦係数 (mg)	3.4	4.6	4.3	3.6	4.6	3.6	3.3	3.4	3.4	3.5	3.7
真円度	20	18	18	22	20	20	20	20	20	20	22
純度 (UL94)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
純度 (UL94) 厚み 0.8mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

PBT：ポリブタジエンテレフタレート (株) 製 ポリブタジエンテレフタレート (極限粘度数 1.0)；

PC：ポリカーボネート パンライト L1225；MAH-PE(1)：三井化学製 Nタフマー-MM6850；

MAH-PE(2)：三井化学製 Nタフマー-MP0620；MAH-EEA：三井化学製 AR201；

赤リン：三井化学工業製 ノーバエクスセル140；PTFE：ヘキストインダストリー製 ホスタフロンTF1620

【0104】

【表2】

表 2

比較例	1	2	3	4
(A) P B T	100	100	100	100
(B) P C	50	50	50	50
((A) + (B)) 総量	100	100	100	100
(C) MAH-PE(1) (MAH 2.5 wt. %) MAH-EEA (MAH 2.5 wt. %)		5	5	5
(D) トリメチルシラン テトラメチルシラン ペンタメチルシラン-メトキシシラン MW = 466 MW = 368 MW = 1200	2		2	2
(F) 赤リン	10	10	10	10
(F) P T F E	0.5	0.5	0.5	0.5
剥離性	5	5	5	5
計量性	3	5	2	5
対銅磨動性 μ 比摩耗量 (mm ³ /(N·km))	0.45 1.50	0.38 1.40	0.18 0.40	0.30 1.10
対同材歯車摩耗性 摩耗量 (mg) 被動側 駆動側	30.3 >200	25.4 >200	4.3 4.0	6.7 7.5
寸内度	18	18	20	20
燃焼性 (UL94) 厚み 0.8mm	V-0	V-0	V-0	V-0

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	(参考)
C 0 8 K 5/49		C 0 8 K 5/49	
C 0 8 L 23/26		C 0 8 L 23/26	
27/18		27/18	
63/02		63/02	
69/00		69/00	
71/10		71/10	
F 1 6 H 55/06		F 1 6 H 55/06	

Fターム(参考) 3J030 AC10 BC01 BC08
 4F071 AA14 AA26 AA42 AA44 AA45
 AA48 AA50 AA51 AA77 AA81
 AB25 AC10 AC15 AF22 BA01
 BB05 BC07
 4J002 BB203 BB213 BD125 BD155
 BD165 BN053 CC034 CD052
 CF041 CF071 CF081 CF162
 CG012 CH082 DA057 DH027
 DH037 DH047 DH057 EH036
 EH046 EH076 EW037 EW047
 EW067 FB267 FD026 FD134
 FD137 GM02